

10/52347U
Rec'd PTO 07 FEB 2005

PCT/JP 03/10438 (2)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.08.03

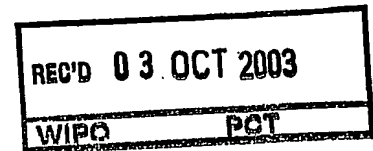
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 8 5 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 8 5 6 4]

出 願 人 H O Y A 株 式 会 社
Applicant(s):

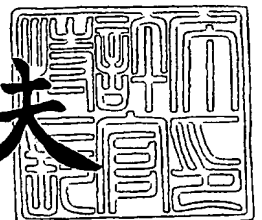


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 0 1 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 H0Y0793
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 1/08
C23C 14/34
H01L 21/027
【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
【氏名】 三井 勝
【特許出願人】
【識別番号】 000113263
【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100091362
【弁理士】
【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100090136
【弁理士】
【氏名又は名称】 油井 透
【選任した代理人】
【識別番号】 100105256
【弁理士】
【氏名又は名称】 清野 仁
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013675
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相シフトマスクブランクス及び位相シフトマスクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属とシリコンとを含むターゲットを用いて酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中でスパッタリングをおこない、透明基板上へ、金属と、シリコンと、酸素及び／又は窒素とを含む光半透過膜を成膜する位相シフトマスクブランクス製造方法であって、

前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することを用い、

前記欠陥発生率が所望の値以下となるように、所定の硬度を有する前記ターゲットを用いて、前記光半透過膜を成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクス製造方法。

【請求項 2】 前記所定の硬度とは、ビッカース硬度で 980 Hv 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマスクブランクス製造方法。

【請求項 3】 前記所定の硬度とは、ビッカース硬度で 1100 Hv 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマスクブランクス製造方法。

【請求項 4】 前記ターゲットの組成は、金属とシリコンとの化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が多いことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の位相シフトマスクブランクス製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の位相シフトマスクブランクス製造方法によって製造された位相シフトマスクブランクス光半透過膜をパターンニングして、位相シフトマスクを製造することを特徴とする位相シフトマスク製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明基板上に、金属とシリコンとを含む光半透過膜を形成してなる位相シフトマスクブランクス製造方法、及び前記位相シフトマスクブランクス

の光半透過膜をパターンニングして製造する位相シフトマスクの製造方法を提供する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体装置等の主要な製造手段であるフォトリソグラフィーにおいて、要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保とは、互いに相反する関係にあり、例えば、露光装置のレンズの高NA化、露光光の短波長化のみでは実用解像度を向上できないことが明らかにされた（月刊Semiconductor World 1990.12、応用物理第60巻第11月号（1991）等）。

【0003】

このような状況下、次世代のフォトリソグラフィーの技術として位相シフトリソグラフィーが注目を集めている。位相シフトリソグラフィーは、光学系には変更を加えず、マスクの変更のみで光リソグラフィーの解像度を向上させる方法であって、位相シフト効果を有するマスク（以下、位相シフトマスクと記載する）を透過する露光光間に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して、露光光の解像度を飛躍的に向上させたものである。

【0004】

位相シフトマスクは、光強度情報と位相情報とを併有するマスクであり、レベenson（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）などの各種タイプが知られている。これらの位相シフトマスクは、光強度情報のみを有する従来のフォトマスクに比べ、構成が複雑で製造にも高度の技術を要する。

【0005】

この位相シフトマスクの一つとして、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスクと称される位相シフトマスクが近年開発された。このハーフトーン型の位相シフトマスクにおいては、設けられた光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフト（通常は反転）させる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。

。

【0006】

ここで、ハーフトーン型の位相シフトマスクの断面図を図3に示す。ハーフトーン型の位相シフトマスク5は、透明基板1上において、透明基板1が露出し実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部2と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させ、且つ透過する光の位相をシフトさせる光半透過膜が設けられた光半透過部3とでマスクパターンを構成したものである。そして、光半透過部3を透過する光の位相シフトにより、光半透過部3を透過した光の位相を、光透過部2を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係とさせてある。すると、光半透過部3と光透過部2との境界部近傍を通過し、回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光を互いに打ち消しあわせることで、境界部における光強度をほぼゼロとすることができる。この光強度をほぼゼロとする効果を用い境界部のコントラストすなわち解像度を向上させたものがハーフトーン型の位相シフトマスクである。

【0007】

ところで、上述したハーフトーン型の位相シフトマスクにおける光半透過部は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。そして、この要求される最適な値を単層の光半透過部で実現しうる位相シフトマスクに関し本願出願人は先に出願を行っている（特許第2837803号、特許第2966369号）。

【0008】

この位相シフトマスクは、光半透過部を、モリブデンやタングステンなどの金属と、シリコン、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする薄膜で構成したもので、モリブデンシリサイド、具体的には、酸化されたモリブデン及びシリコン（MoSiOと略す）、あるいは、酸化窒化されたモリブデン及びシリコン（MoSiONと略す）、あるいは、窒化されたモリブデン及びシリコン（MoSiNと略す）の薄膜である。これらの薄膜は、酸素含有量、又は酸素と窒素の含有量を選定することにより透過率を制御することができ、また、その厚さで位相シフト量を制御できる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ここで、位相シフトマスクのパターン加工前の部材である位相シフトマスクブランクスにおいて、その光半透過部を上述のような薄膜で構成すれば、一種類の材料からなる単層の膜で光半透過部を構成することができる。この構成によれば異なる材料からなる多層膜で構成する場合と比較して、成膜工程が簡略化できるとともに、単一のエッチング媒質を用いることができるので、位相シフトマスクブランクスから位相シフトマスクへの製造工程を単純化することができる。

【0010】

上述のようなMoSiO、MoSiON、MoSiNの薄膜を成膜する際には、モリブデンとシリコンを含有したターゲットを用い、酸素及び／又は窒素を含むガス雰囲気中での反応性スパッタリングによって行われる。しかしながら、近年のマスクパターンの微細化に伴い、位相シフトマスクブランクス of 光半透過膜に存在する欠陥の許容度も非常に厳しくなる状況にある。

【0011】

また光半透過膜において、成膜時の放電安定性の観点、露光光の波長がKrF (248 nm)、ArF (196 nm) へと進展してゆく観点、光半透過膜の透過率を高透過率 (9%~20%) にしようとする観点等より、上述した反応性スパッタリングの際の酸素及び／又は窒素含有量の制御のみでは、位相差、透過率を制御することが難しくなってきた。そこで、金属とシリコンを含むターゲットであって、化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多く含む (以下、シリコンリッチと記載する) ターゲットを適用し、位相差、透過率を制御することがおこなわれている。

【0012】

ところが、このようなシリコンリッチなターゲットを用いて、上述した反応性スパッタリングをおこなって光半透過膜を成膜した場合、成膜の際に発生するパーティクルにより光半透過膜中の該パーティクルに起因した欠陥の発生率が高くなるという問題点が明らかとなった。このパーティクルとは、例えば直径が0.3~2 μm超の微細な粒子である。成膜された光半透過膜中にパーティクルが混入していると、成膜後に実施される洗浄工程において、当該パーティクルが光半

透過膜中より抜け落ちて、後述するピンホールやハーフピンホールとなったり、パーティクルが除去されずに光半透過膜中に残留して欠陥となる。この欠陥は、光半透過膜をパターンニングして位相シフトマスクを作製する工程において、白欠陥と呼ばれるパターンの欠落を発生させることになる。

【0 0 1 3】

ここで、ピンホールとは、成膜の際に発生したパーティクルが基板上に付着したまま光半透過膜が成膜され、洗浄工程においてそのパーティクルが光半透過膜中より抜け落ちた際、光半透過膜表面に発生する凹部の底が基板にまで達しているものをいう。また、ハーフピンホールとは、基板への光半透過膜の成膜がある程度進んだ状態のときパーティクルが付着し、洗浄工程においてそのパーティクルが光半透過膜中より抜け落ちた際、光半透過膜表面に発生する凹部の底が基板にまで達していないものをいう。

【0 0 1 4】

本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたものであり、光半透過膜の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えた高品質の位相シフトマスクブランクスを、高い歩留まりで製造することのできる位相シフトマスクブランクスの製造方法と、前記位相シフトマスクブランクスの光半透過膜をパターンニングして製造する位相シフトマスクの製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 5】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、以下の手段からなる。

第1の手段は、金属とシリコンとを含むターゲットを用いて酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中でスパッタリングをおこない、透明基板上へ、金属と、シリコンと、酸素及び／又は窒素とを含む光半透過膜を成膜する位相シフトマスクブランクスの製造方法であって、

前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することを用い、

前記欠陥発生率が所望の値以下となるように、所定の硬度を有する前記ターゲ

ットを用いて、前記光半透過膜を成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクス製造方法である。

【0016】

金属とシリコンとを含むターゲットは、金属の粉末とシリコンの粉末とを焼結して製造されるが、前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することから、前記光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑える硬度を有する前記ターゲットを用いて、前記スパッタリングをおこなうことで、前記光半透過膜に存在する欠陥発生率を所望の値以下に抑えることができた。

【0017】

第2の手段は、前記所定の硬度とは、ビッカース硬度で980 Hv以上であることを特徴とする第1手段に記載の位相シフトマスクブランクス製造方法である。

【0018】

前記ターゲットの硬度を、ビッカース硬度で980 Hv以上とすることで、前記光半透過膜に存在する大きさが1 μ m以上の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えることができた。

【0019】

第3の手段は、前記所定の硬度とは、ビッカース硬度で1100 Hv以上であることを特徴とする第1手段に記載の位相シフトマスクブランクス製造方法である。

【0020】

前記ターゲットの硬度を、ビッカース硬度で1100 Hv以上とすることで、前記光半透過膜に存在する大きさが1 μ m以上の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えることができた。

【0021】

第4の手段は、前記ターゲットの組成は、金属とシリコンとの化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が多いことを特徴とする第1～第3の手段のいずれかに記載の位相シフトマスクブランクス製造方法である。

【0022】

前記金属とシリコンとの化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が多いターゲットの硬度を所定以上とすることで、前記光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えながら、所定の露光波長において、所望の透過率と位相差とを有する位相シフトマスクブランクスを製造することができた。

【0023】

第5の手段は、第1～第4の手段のいずれかに記載の位相シフトマスクブランクの製造方法によって製造された位相シフトマスクブランクの光半透過膜をパターンニングして、位相シフトマスクを製造することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法である。

【0024】

前記位相シフトマスクブランクスより位相シフトマスクを製造する際、単一のエッチング媒質を用いることができるので、単純化された製造工程により製造することができた。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、ターゲット製造工程、成膜工程、洗浄工程、光半透過膜中の欠陥の評価、パターンニング工程毎に説明する。

【0026】

(ターゲット製造工程)

本発明に係るスパッタリング用のターゲットに含まれる金属は、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムから選ばれる一以上の金属が好ましく用いられる。そしてターゲットの原料となる金属及びシリコンの純度は、信頼性を高める意味で純度は5N以上、Fe、Ni、Cu、Al等の不純物は、数ppm以下に抑えることが好ましい。

【0027】

ターゲットに含有させるシリコンの量は、化学量論的に安定な比率よりも多いシリコンリッチなものとする。例えば金属としてモリブデンを選択した場合、化学量論的に安定なのは、モリブデン：シリコン＝33：67（モル％）であるが、ターゲットに含有させるシリコンの量は70～95モル％が好ましく、さらに

好ましくは、78～92モル%である。

【0028】

所定の硬度を有するターゲットは、例えば、電子ビーム（EB）溶解などを適用した溶解法、ホットプレス（以下、HPと記載する）や熱間静水圧プレス（以下、HIPと記載する）などを適用した粉末焼結法により製造することができる。

【0029】

上述したターゲットの製造方法の内では、密度、シリコン粒径、シリコンの含有量などを自由度高く制御できる観点から、HPやHIPを用いた粉末焼結法が好ましい。そして、HPやHIPにおける加圧焼結工程における圧力、加熱温度の制御によって所望の硬度を有するターゲットを得ることができる。製造されたターゲットの硬度は、例えばビッカース硬度計などにより好個にその硬度を測定することができる。

【0030】

本実施の形態においては、まずターゲットの原料としてモリブデン粉末とシリコン粉末とを、化学量論的に安定な組成となる比率よりもシリコンが多く含まれるように、モリブデン粉末とシリコン粉末の量とを調整し、HP又はHIPにより加圧焼結することで、シリコンリッチな硬度～1100Hvのターゲットを製造した。このターゲットは、おもにモリブデンシリサイド粒子とシリコン粒子とを含んでいる。

【0031】

（成膜工程）

透明基板は、使用する露光波長に対して透明な材料であれば、特に制限されないが、合成石英ガラス、蛍石、その他各種ガラス（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）等が好ましく用いられる。

【0032】

上述した所定の硬度を有するターゲットを用い、スパッタリングにより透明基板上へ光半透過膜を成膜する工程について、図面を参照しながら説明する。

図2は、DCマグネトロンスパッタリング装置（以下、スパッタリング装置と記載する）の模式的な断面図である。このスパッタリング装置10は、真空槽11とDC電源19を有し、真空槽11には排気口17とガス導入口18とが設けられ、さらに真空槽11の内部には、マグネトロンカソード12及び基板ホルダ15が対向して配置されている。マグネトロンカソード12にはバックキングプレート13を介してスパッタリング用のターゲット14が装着されており、基板ホルダ15には透明基板1が装着されている。真空槽11は排気口17を介して図示していない真空ポンプにより排気されている。真空槽11内の雰囲気ガスが、形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口18から雰囲気ガスを導入し、DC電源19を用いてマグネトロンカソード12に負電圧を加え、スパッタリングを行う。DC電源19はアーク検出機能を持ち、スパッタリング中の放電状態を監視できる。真空槽11内部の圧力は圧力計によって測定されている。

【0033】

本実施の形態においては、バックキングプレート13に無酸素鋼を用い、上述したターゲット14とバックキングプレート13との接着にはインジウムを用いている。バックキングプレート13は図示していない水冷機構により直接又は間接的に冷却されている。マグネトロンカソード12とバックキングプレート13及びターゲット14は電氣的に結合されている。

【0034】

スパッタリングの際の雰囲気ガスは、Ar等の不活性ガスと、酸素ガス及び／又は窒素ガスとの混合ガスが用いられる。酸素ガス及び／又は窒素ガスとしては、O₂ガス、N₂ガスに加えて、NOガス、N₂OガスやCOガス、CO₂ガスを用いることができる。

【0035】

透明基板1上に成膜される光半透過膜中の金属、シリコン、酸素及び／又は窒素の含有量は、製造される位相シフトマスクの適用露光波長において、所望の光透過率（1～20%）及び位相差が得られるように適宜調整すればよい。さらに光半透過膜の膜応力の低減の観点から、光半透過膜中へ酸素及び／又は窒素に加

えて、炭素、フッ素、ヘリウム等を含有させることも好ましい。この場合はスパッタリングの際の雰囲気ガスへ、COガス、CO₂ガス、CH₄ガス、Heガス等を添加すればよい。このようにして透明基板1上に成膜された光半透過膜を得る。

【0036】

(洗浄工程)

透明基板上に成膜された光半透過膜の洗浄方法は、特に限定されるものではない。位相シフトマスクブランクス（以下、位相シフトマスク）の洗浄工程で一般的に行われる洗浄方法、例えば、超音波が印加された洗浄液中に浸漬しておこなう洗浄方法、水素水等の機能水を用いる洗浄方法、スクラブ洗浄方法等を適用すればよい。このようにして位相シフトマスクブランクスを得る。

【0037】

(光半透過膜中の欠陥の評価)

得られた位相シフトマスクブランクス（以下、位相シフトマスク）の光半透過膜に対し、欠陥検査装置によって、0.3 μ m未満、0.3 μ m以上0.5 μ m未満、0.5 μ m以上1 μ m未満、1 μ m以上の各大きさを有する欠陥（パーティクル、ハーフピンホールを含むピンホール）の数を測定した。その結果、1 μ m以上の欠陥が全くない位相シフトマスクブランクス（以下、1 μ m欠陥フリーと記載する）の歩留まりは、スパッタリングに用いたターゲットの硬度が高くなると共に向上することが判明した。そして、より好ましい0.5 μ m以上の欠陥が全くない位相シフトマスクブランクス（以下、0.5 μ m欠陥フリーと記載する）の歩留まり、そして、さらに好ましい0.3 μ m以上の欠陥が全くない位相シフトマスクブランクス（以下、0.3 μ m欠陥フリーと記載する）の歩留まりも、同じくターゲットの硬度が高くなると共に向上することが判明した。

【0038】

これらの結果より、ターゲットの硬度を所定以上とすることで、光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることが可能であることが判明した。このターゲットの硬度を所定以上とすることで、光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることが可能となるメカニズムの詳細は不明だが、次のように推察される

。光半透過膜の欠陥（パーティクル、ハーフピンホールを含むピンホール）は、主にターゲットの焼結性に影響を受けると考えられる。金属とシリコンとを含むターゲットは、上述したように金属の粉末とシリコンの粉末とを焼結して製造されるが、一般に、この焼結性が良いことが必要とされる。すなわちターゲットの焼結性が悪いと、スパッタリングの際に、ターゲットを構成している粒子が大きな一つの塊となってターゲットを飛び出し基板に付着したり、ターゲットに含まれる異物がターゲットを飛び出し基板に付着したりすることで、光半透過膜上に残留してパーティクルとなったり、洗浄工程等において、このパーティクルが光半透過膜から除去されることにより、ハーフピンホールやピンホールになると考えられる。

【0039】

以上のことより、本発明者は、ターゲットの焼結性の良し悪しを定量的に把握し、このターゲットの焼結性を管理することで光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることができることに想到したが、焼結性の良し悪しを定量的に把握することは困難であった。例えば、ターゲットの焼結性の良し悪しを定量的に把握する手段としてターゲットの密度を考えたが、ターゲットの密度と光半透過膜の欠陥発生率との間には、必ずしも相関が得られない場合があることが判明した。

【0040】

そこで、本発明者は、光半透過膜の欠陥と、ターゲットの様々な物性値との相関関係を検討した。そして、ターゲットの焼結性の良し悪しを把握する間接的な手段として、ビッカース硬度によるターゲットの硬度を見出した。

本発明者は、硬度の異なる複数のターゲットを用いて位相シフトマスクブランクスを作製し、スパッタリングの際に発生するパーティクルに起因する光半透過膜の欠陥発生率について調べた。そして、ターゲットの硬度と光半透過膜の欠陥発生率との間に、ターゲットの硬度が高くなるに従って光半透過膜の欠陥発生率が低減するという相関関係があることを見出した。そして、この相関関係を用いれば、ターゲットの硬度を所定値以上とすることで、光半透過膜の欠陥発生率を

所望の値以下に抑えることが可能となることが判明した。特に、ターゲットの硬度が高くなるに従って、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥のような比較的大きな欠陥の発生率が低減した。この結果、光半透過膜の欠陥の発生率が所望の値以下に抑えられた高品質の位相シフトマスクブランクスを、高い歩留まりをもって製造することが可能となった。

【0041】

(パターンニング工程)

位相シフトマスクブランクス of 光半透過膜上へレジスト膜を形成し、パターン露光、現像を施してレジストパターンを形成した。次いで、単一のエッチング媒質として $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ガスを用いたドライエッチングにより、光半透過膜のパターン（ホール、ドット等）を得た。パターン形成後にレジストを剥離し、 100°C 98% 硫酸に15分間浸漬して硫酸洗浄した後、純水等でリンスした。そして、光半透過膜の欠陥の発生率が所望の値以下に抑えられた高品質の位相シフトマスクを、高い歩留まりで製造することができた。

【0042】

尚、本発明は、実施の形態に記載した位相シフトマスクブランクスに限定されるものではない。位相シフトマスクブランクス of 好ましい例として、光半透過膜上へ光半透過膜をパターンニングする際のマスクとなる金属膜を形成する、位相シフトマスク of 作製の際、光半透過膜上に金属膜を形成し遮光膜や反射防止膜などとする、等がある。これらの金属膜として、光半透過膜とはエッチング特性が異なる材料、例えば光半透過膜がモリブデン-シリコン系の場合なら、金属膜には Cr 系材料（Cr 単体若しくは Cr の酸化物、窒化物、炭化物等）を好ましく使用することができる。

【0043】

(実施例)

以下、本発明 of 位相シフトマスクブランクス及び位相シフトマスク of 製造方法について、さらに詳細に説明する。

【0044】

ターゲット of 組成比が $\text{Mo} : \text{Si} = 8 : 92$ (モル%) となるようにモリブデ

ン粉とシリコン粉末とを混合し、HP法による適宜な圧力と加熱温度のもとで、加圧焼結をおこない、ビッカース硬度が870 Hvのモリブデンシリサイドターゲット（試料1）、ビッカース硬度が980 Hvのモリブデンシリサイドターゲット（試料2）、ビッカース硬度が1100 Hvのモリブデンシリサイドターゲット（試料3）の硬度が異なる3種類のモリブデンシリサイドターゲットを製造した。尚、ターゲットの硬度は、ビッカース硬度計を用い、研磨されたターゲット表面を5点測定しその測定値を平均した値である。

【0045】

上述のターゲット及び透明基板として石英ガラス基板を、上述したDCマグネトロンスパッタリング装置内に設置した。そして装置内の雰囲気を、アルゴン（Ar）と窒素（N₂）との混合ガス雰囲気（Ar：N₂=10%：90%、圧力：0.3 Pa）とし、反応性スパッタリングにより、透明基板上に光半透過膜としてMoSiNの薄膜を膜厚約672オングストロームで形成した。

【0046】

次に、MoSiN薄膜が形成された透明基板を、スクラブ洗浄して薄膜表面を洗浄し、位相シフトマスクブランクスを製造した。ここで得られた薄膜の光学特性を測定したところ、ArFエキシマレーザの波長（193 nm）において5.5%の透過率と、180°の位相差を有しており、位相シフトマスクブランクス用の光半透過膜として最適な光学特性を有していることが判明した。尚、ターゲット（試料1）より位相シフトマスクブランクス（試料1）を、ターゲット（試料2）より位相シフトマスクブランクス（試料2）を、ターゲット（試料3）より位相シフトマスクブランクス（試料3）を、各々100枚製造した。

【0047】

製造された試料1～3の位相シフトマスクブランクスのMoSiN薄膜に対し、欠陥検査装置（日立電子エンジニアリング社製 GM-1000）により欠陥（パーティクル、ハーフピンホールを含むピンホール）を全数測定した。そして、試料1～3の位相シフトマスクブランクスにおいて、0.3 μm欠陥フリーの枚数、0.5 μm欠陥フリーの枚数、1 μm欠陥フリーの枚数を計数した。尚、パーティクルの大きさは、既知の複数の大きさのラテックス粒子径を基準とし、

これと比較して算出し、ピンホールの大きさは、既知の複数の大きさのホールを有するマスクを基準とし、これと比較して算出した値である。その結果をターゲットの硬度と位相シフトマスクブランクスの欠陥数との一覧表である図1に示す。

【0048】

図1から明らかなように、ターゲット（試料1）を用いた場合、位相シフトマスクブランクス試料1の欠陥サイズが $0.3\mu\text{m}$ 未満は0枚、欠陥サイズが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満が11枚、欠陥サイズが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満が18枚で、 $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーは100枚中29枚（ $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝29%）であり、 $0.5\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝11%であった。

【0049】

ターゲット（試料2）を用いた場合、位相シフトマスクブランクス試料2の欠陥サイズが $0.3\mu\text{m}$ 未満は16枚、欠陥サイズが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満が21枚、欠陥サイズが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満は43枚で、 $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーは100枚中80枚（ $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝80%）であり、 $0.5\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝40%、 $0.3\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝16%であった。

【0050】

ターゲット（試料3）を用いた場合、位相シフトマスクブランクス試料3の欠陥サイズが $0.3\mu\text{m}$ 未満は52枚、欠陥サイズが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満が28枚、欠陥サイズが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満が12枚で、 $1\mu\text{m}$ フリーは100枚中92枚（ $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝92%）、 $0.5\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝80%、 $0.3\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝52%であった。

【0051】

これらの結果より、ターゲット硬度が高くなるに従って、全試験枚数中に占める $0.3\mu\text{m}$ 欠陥フリー、 $0.5\mu\text{m}$ 欠陥フリー、 $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーの合計枚数が多く、各サイズの欠陥フリーの歩留まりが高くなり、さらに、欠陥サイズの小さい $0.5\mu\text{m}$ 欠陥フリー、 $0.3\mu\text{m}$ 欠陥フリーの枚数、占める割合が高くな

ることが判明した。

【0052】

すなわち、ビッカース硬度で980 Hv以上のターゲットを用いて光半透過膜の成膜をおこなった場合、光半透膜中に大きさが1 μ m以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクスを80%以上の歩留まりで製造することができ、光半透膜中に大きさが0.5 μ m以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクスを40%以上の歩留まりで製造することができた。

【0053】

さらに、ビッカース硬度で1100 Hv以上のターゲットを用いて光半透過膜の成膜をおこなった場合、光半透膜中に大きさが1 μ m以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクスを90%以上の歩留まりで製造することができ、光半透膜中に大きさが0.5 μ m以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクスを80%以上の歩留まりで製造することができた。

【0054】

ここで、1 μ m欠陥フリーの位相シフトマスクブランクの歩留まりを確認するため、本実施例のターゲットの組成比を有しビッカース硬度が1100 Hvのターゲットを用いて1000枚の位相シフトマスクブランクスを製造したところ、1 μ m欠陥フリーの位相シフトマスクブランクス934枚を得ることができた。

【0055】

上述の1 μ m欠陥フリー等の位相シフトマスクブランクスは、実施の形態にて説明したパターンニング工程により、容易に位相シフトマスクへ加工することができた。

尚、上述の実施例においては、ターゲットとしてモリブデンシリサイドを挙げたが、これに限られず、金属としてチタン、タンタル、タングステン、クロムから選ばれる1種以上の金属とシリコンとを含むターゲットであっても良い。

【0056】

【発明の効果】

ターゲットを用いたスパッタリングにより、透明基板上へ、金属とシリコンと酸素及び／又は窒素を含む光半透過膜を成膜して、位相シフトマスクブランクスを製造する際、前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することをいい、前記欠陥発生率を所望の値以下となるように、所定の硬度を有する前記ターゲットを用いて前記スパッタリングをおこなうことで、前記光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えた高品質の位相シフトマスクブランクスを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るターゲットの硬度と位相シフトマスクブランクス欠陥数との一覧表である。

【図2】 DCマグネトロンスパッタリング装置の断面模式図である。

【図3】 ハーフトーン型の位相シフトマスクの断面模式図である。

【符号の説明】

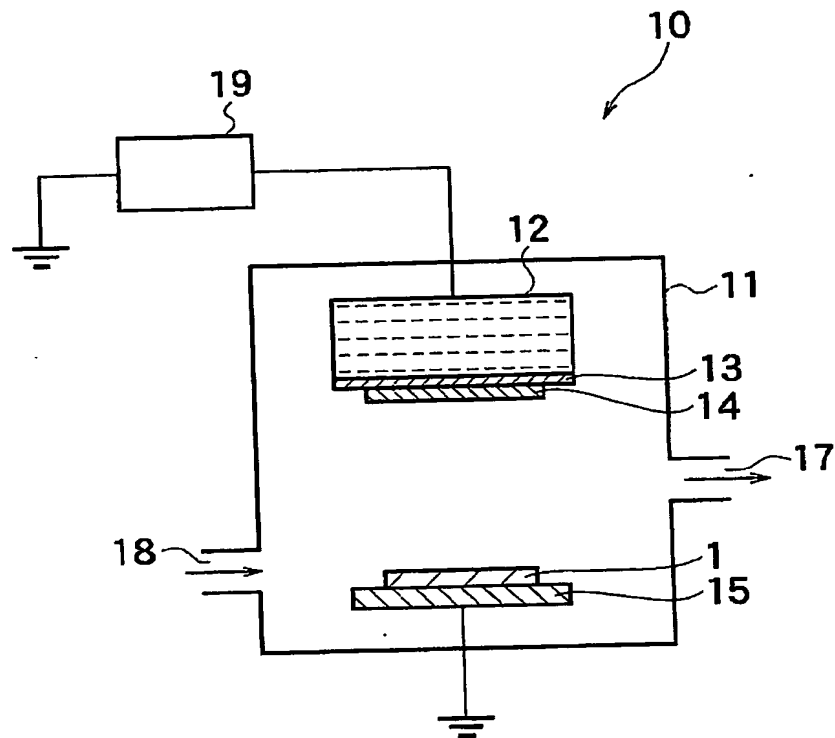
- 1. 透明基板
- 10. スパッタリング装置
- 11. 真空槽
- 12. マグネトロンのカソード
- 14. ターゲット
- 19. DC電源

【書類名】 図面

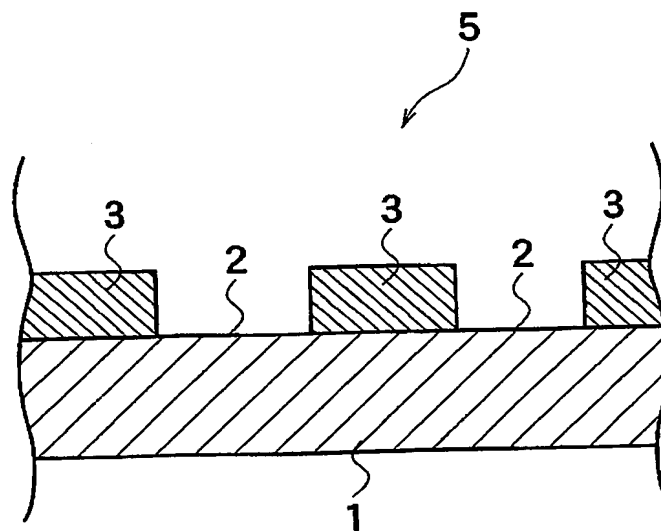
【図 1】

マスクブランク試料の欠陥 サイズ	ターゲットの硬度		
	870Hv	980Hv	1100Hv
	試料1	試料2	試料3
0.3 μ m未満	0枚	16枚	52枚
0.3 μ m以上0.5 μ m未満	11枚	21枚	28枚
0.5 μ m以上1 μ m未満	18枚	43枚	12枚
1 μ m以上	71枚	20枚	8枚

【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光半透過膜の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えた高品質の位相シフトマスクブランクスを、高い歩留まりで製造することのできる位相シフトマスクブランクの製造方法と、前記位相シフトマスクブランクの光半透過膜をパターンニングして製造する位相シフトマスクの製造方法を提供する。

【解決手段】 モリブデン粉とシリコン粉とを混合し焼結して、硬度が高く、化学量論に安定な組成よりシリコンリッチなスパッタリング用のターゲットを製造し、このターゲットを用いて反応性のDCスパッタリングにより、透明基板上にMoSiNの薄膜を形成した後、洗浄して位相シフトマスクブランクスを得る、さらにMoSiNの薄膜をパターンニングしドライエッチングすることで位相シフトマスクを製造した。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-238564
受付番号	50201223985
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 8月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月19日

次頁無

特願 2002-238564

出願人履歴情報

識別番号

[000113263]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

氏 名

ホーヤ株式会社

2. 変更年月日

2002年12月10日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

氏 名

HOYA株式会社